

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08138835 A**

(43) Date of publication of application: **31 . 05 . 96**

(51) Int. Cl. **H05B 3/12**
C03C 3/064
C04B 35/58
H05B 3/14

(21) Application number: **06082232**

(22) Date of filing: **28 . 03 . 94**

(71) Applicant: **YAMAMURA GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **TANIGAMI YOSHINORI**
HASHIMA HIDEKAZU

(54) **HEATER ELEMENT COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To make a heater peripheral device smaller, fit a substrate and improve heat cycle resistance and thermal shock resistance.

CONSTITUTION: At least either one type of metal oxide powder or metal powder, as additive which decreases

both of the resistance and the resistance temperature coefficient (TCR) of a heater obtained by firing, is added to a mixture of 50-75wt% molybdenum silicide powder as conductive material and 50-25wt% glass frit. In this way, the heater of low resistance and low TCR is formed thin.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-138835

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/12		B 0380-3K		
C 0 3 C 3/064				
C 0 4 B 35/58	1 0 6	A		
H 0 5 B 3/14		D 0380-3K		

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平6-82232	(71)出願人	000178826 山村硝子株式会社 兵庫県西宮市浜松原町2番21号
(22)出願日	平成6年(1994)3月28日	(72)発明者	谷上 嘉規 兵庫県西宮市浜松原町2番21号山村硝子株式会社内
		(72)発明者	橋間 英和 兵庫県西宮市浜松原町2番21号山村硝子株式会社内
		(74)代理人	弁理士 今村 元

(54)【発明の名称】 発熱体組成物

(57)【要約】

【構成】導電物質であるケイ化モリブデン粉末50～75重量%とガラスフリット50～25重量%の混合物に、焼成して得られたヒーターの抵抗および抵抗温度係数(TCR)の両方を下げるような金属酸化物粉末および金属粉末の内の少なくとも一種を添加剤として加えることを特徴とする発熱体組成物。

【効果】低抵抗であってかつ低TCRのヒーターが得られるので、厚みの薄いヒーターが形成可能となり、ヒーター周辺装置の小型化が可能となる。また、基板との整合性もよくなり、耐ヒートサイクル性や耐熱衝撃性も改善できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電物質であるケイ化モリブデン粉末50～75重量%とガラスフリット50～25重量%の混合物に、

焼成して得られたヒーターの抵抗および抵抗温度係数（TCR）の両方を下げるような金属酸化物粉末および金属粉末の内の少なくとも一種を添加剤として加えることを特徴とする発熱体組成物。

【請求項2】 ケイ化モリブデン粉末とガラスフリットの合計量に対して1～20重量%の前記添加剤を加えることを特徴とする請求項1に記載の発熱体組成物。

【請求項3】 ケイ化モリブデン粉末が55～70重量%、ガラスフリットが45～30重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の発熱体組成物。

【請求項4】 添加剤として少なくとも一種の金属酸化物粉末と少なくとも一種の金属粉末を組合せて用いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の発熱体組成物。

【請求項5】 金属酸化物粉末が酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化銅、酸化銀から選ばれた少なくとも一種であり、金属粉末がニッケル、マンガン、鉄、ビスマス、銅、銀から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の発熱体組成物。

【請求項6】 添加剤として酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化銅、酸化銀から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物粉末のみを用いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の発熱体組成物。

【請求項7】 添加剤としてニッケル、銅、銀から選ばれた少なくとも一種の金属粉末のみを用いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の発熱体組成物。

【請求項8】 ガラスフリットが酸化物の重量%表示で：

$M^{II}O$: 5～50%
B_2O_3	: 20～80%
$M^{III}_2O_3$: 0～10%
M^I_2O	: 0～5%
SiO_2	: 0～40%
Al_2O_3	: 0～40%
Bi_2O_3	: 0～10%
核形成剤	: 0～20%

（但し、 M^I は一種以上のアルカリ金属、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、 M^{III} はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤は TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 から選ばれた少なくとも一種）の組成を有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか

に記載の発熱体組成物。

【請求項9】 ガラスフリットが酸化物の重量%表示で：

$M^{II}O$: 5～50%
B_2O_3	: 20～80%
$M^{III}_2O_3$: 0～10%
M^I_2O	: 0～5%
SiO_2	: 0～40%
Al_2O_3	: 0～40%
Bi_2O_3	: 0～10%
TiO_2	: 5～20%
核形成剤	: 0～20%

（但し、 M^I は一種以上のアルカリ金属、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、 M^{III} はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤は ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 から選ばれた少なくとも一種）の組成を有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の発熱体組成物。

【請求項10】 ガラスフリットが酸化物の重量%表示で：

$M^{II}O$: 25～45%
B_2O_3	: 20～60%
$M^{III}_2O_3$: 0～5%
M^I_2O	: 0～5%
SiO_2	: 2～10%
Al_2O_3	: 2～10%
Bi_2O_3	: 0～10%
TiO_2	: 8～17%
核形成剤	: 0～20%

（但し、 M^I は一種以上のアルカリ金属、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、 M^{III} はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤は ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 から選ばれた少なくとも一種）の組成を有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の発熱体組成物。

【請求項11】 請求項1乃至10記載のいずれかの組成物を成形、焼成して作製されるヒーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、家庭または産業界で使用可能な、電気抵抗熱を利用したヒーターを作製するための発熱体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 この種従来技術としては、特開昭57-128003号公報において、タングステンとモリブデンを所定比率で含有する発熱抵抗パターン

形成用メタライズ組成物が開示されているが、この場合の抵抗温度係数（以下TCRと言う）は約3000 ppm/℃と大きい。

【0003】また、特開昭53-50498号公報においては、ケイ化モリブデン系抵抗体組成物の製法が開示されている。この場合のTCRは比較的低いが、面積抵抗は19.8 Ω/sq. と高い。

【0004】特開平1-257301号公報には金属ケイ化物と金属ホウ化物を導電物質とするグレーズ抵抗体が、特開昭53-59893号公報、特開昭53-59894号公報および特開昭55-72001号公報には金属ケイ化物を導電物質とするグレーズ抵抗体が開示されている。しかし、これらのグレーズ抵抗体は、導電体である発熱体とは異なる用途である抵抗体の作製を目的として開発されたもので、必然的に導電物質とガラスフリットとの混合比は本発明の範囲とは異なり、また、抵抗値も大きく異なる。さらに添加剤の種類、その添加効果（主として抵抗値の増大とその安定化）も上記グレーズ抵抗体と発熱体（導電体）では全く異なるものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一般に導電物質粉末とガラスフリットとを混合し、これにバインダーを混ぜてペーストとし、スクリーン印刷法で所定パターンに印刷し、乾燥、焼成して形成する発熱体、いわゆるグレーズ発熱体から構成されるセラミックヒーターにおいては、その機能を十分に発揮するための重要な要素として、低い抵抗値と低いTCRが要求される。

【0006】なぜなら、抵抗値が低くなれば、そのヒーターの厚みを薄くできることによって、ヒーターの均一な発熱のために必要な任意のパターンに形成できる。また、低いTCRが得られればスイッチを入れた直後の初期電流値と、ヒータ使用中の高温時の定常電流値との差が小さくなる。即ち、ヒーターに通電直後に流れる電流値と高温時の定常電流値との差が小さいので、一般家庭で使用されるヒーターに使用可能であるが、逆にTCRが大きい場合には、周辺設備も大きくなる。さらに、TCRが低ければ、ヒーターの発熱は均一になる。

【0007】従来のヒーターでは抵抗値は低くてもTCRが高いか、TCRは低くても抵抗値は高いというものが多く、両方を満足するものはなかった。本発明では、両方を満足するヒーターを作製するための発熱体組成物を提供することを目的とし、さらに低抵抗でかつ低TCRのヒーターを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題をふまえた上で開発された発熱体組成物およびこれを焼成して得られるヒーターに関する。すなわち本発明の発熱体組成物は導電物質であるケイ化モリブデン粉末50～75重量%とガラスフリット50～25重量%の混合物

（計100重量%）に、焼成して得られたヒーターの抵抗および抵抗温度係数（TCR）の両方を下げるような金属酸化物粉末および金属粉末の内の少なくとも一種からなる添加剤を加えることを第1の特徴とする。

【0009】また、本発明の発熱体組成物は上記第1の特徴に加え、ケイ化モリブデンとガラスフリットの合計量に対して1～20重量%の前記添加剤を加えることを第2の特徴とする。

【0010】また、本発明の発熱体組成物は上記第1または第2の特徴に加え、ケイ化モリブデン粉末が55～70重量%、ガラスフリットが45～30重量%であることを第3の特徴とする。

【0011】また、本発明の発熱体組成物は上記第1乃至第3のいずれかの特徴に加え、添加剤として少なくとも一種の金属酸化物粉末と少なくとも一種の金属粉末を組合せて用いることを第4の特徴とし、また、前記金属酸化物粉末が酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化銅、酸化銀から選ばれた少なくとも一種であり、前記金属粉末がニッケル、マンガン、鉄、ビスマス、銅、銀から選ばれた少なくとも一種であることを第5の特徴とする。

【0012】また、本発明の発熱体組成物は上記第1乃至第3のいずれかの特徴に加え、添加剤として酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化銅、酸化銀から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物粉末のみを用いることを第6の特徴とする。

【0013】また、本発明の発熱体組成物は上記第1乃至第3のいずれかの特徴に加え、添加剤としてニッケル、銅、銀から選ばれた少なくとも一種の金属粉末のみを用いることを第7の特徴とする。

【0014】また、本発明の発熱体組成物は上記第1乃至第7のいずれかの特徴に加え、ガラスフリットが酸化物の重量%表示で：

M ^{II} O	: 5～50%
B ₂ O ₃	: 20～80%
M ^{III} ₂ O ₃	: 0～10%
M ^I ₂ O	: 0～5%
SiO ₂	: 0～40%
Al ₂ O ₃	: 0～40%
Bi ₂ O ₃	: 0～10%
核形成剤	: 0～20%

（但し、M^Iは一種以上のアルカリ金属、M^{II}はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、M^{III}はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤はTiO₂、ZrO₂、P₂O₅、SnO₂、ZnO、MoO₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、As₂O₃から選ばれた少なくとも一種）の組成を有することを第8の特徴とする。

【0015】また、本発明の発熱体組成物は上記第1乃至第8のいずれかの特徴に加え、ガラスフリットが酸化

物の重量%表示で:

$M^{II}O$: 5~50%
 B_2O_3 : 20~80%
 $M^{III}_2O_3$: 0~10%
 M^I_2O : 0~5%
 SiO_2 : 0~40%
 Al_2O_3 : 0~40%
 Bi_2O_3 : 0~10%
 TiO_2 : 5~20%
 核形成剤 : 0~20%

(但し、 M^I は一種以上のアルカリ金属、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、 M^{III} はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤は ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 から選ばれた少なくとも一種)の組成を有することを第9の特徴とする。

【0016】また、本発明の発熱体組成物は上記第1乃至第9のいずれかの特徴に加え、ガラスフリットが酸化物の重量%表示で:

$M^{II}O$: 25~45%
 B_2O_3 : 20~60%
 $M^{III}_2O_3$: 0~5%
 M^I_2O : 0~5%
 SiO_2 : 2~10%
 Al_2O_3 : 2~10%
 Bi_2O_3 : 0~10%
 TiO_2 : 8~17%
 核形成剤 : 0~20%

(但し、 M^I は一種以上のアルカリ金属、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、 M^{III} はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤は ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 から選ばれた少なくとも一種)の組成を有することを第10の特徴とする。

【0017】さらに、本発明は上記第1乃至第10の特徴に加え、上記組成物を成形、焼成して得られたヒーターであることを第11の特徴とする。

【0018】上記の発熱体組成物において、導電物質であるケイ化モリブデン粉末を50~75重量%、ガラスフリットを50~25重量%の比率で用いる。図1および図2にケイ化モリブデンとガラスフリットの合計量に対するケイ化モリブデンの比率を種々変更した時の添加剤の効果を示す。図1および図2において、●は添加剤を含まない発熱体組成物から得られたヒーターのデータを示し、○は添加剤としてケイ化モリブデンとガラスフリットの合計量に対して15重量%のCuと4重量%の Fe_2O_3 を添加した発熱体組成物から得られたヒーターのデータを示す。

【0019】図1の曲線Aは表1の組成No. 1~6から得られたヒーターの抵抗値を示しており、曲線Bは表1の組成No. 7~13から得られたヒーターの抵抗値を示している。表1および図1の曲線Bに示すように、ケイ化モリブデンの量が50重量%未満から50重量%付近へ近づくにつれ、添加剤を用いた場合のみ急激な抵抗値の低下が認められる。さらに、この場合には、ケイ化モリブデンの量を50重量%から75重量%へ増加させるに従って、抵抗値はさらに低くなる。しかしながら、表1および図1の曲線Aに示すように、添加剤を用いない場合には、得られたヒーターの抵抗はケイ化モリブデンの量の増加に従い徐々に低下するのみであり、急激な低下は認められない。さらに、図1の曲線Aと曲線Bを比較すると、得られたヒーターの抵抗は、添加剤を用いない場合には、用いた場合より高くなる。

【0020】図2の曲線Cは表1の組成No. 7~13から得られたヒーターのTCRを示しており、曲線Dは表1の組成No. 1~6から得られたヒーターのTCRを示している。図1および図2から明らかなように、ガラスフリットに対するケイ化モリブデンの重量比が増加すると、得られたヒーターのTCRは増加し、逆に抵抗値は減少する。図2の曲線Cおよび曲線Dに示すように、ケイ化モリブデンの量を75重量%から減少させていくと、得られたヒーターのTCRは添加剤を用いた場合には用いなかった場合より低くなる。また、図2の曲線Cおよび曲線Dから明らかなように、添加剤を用いた場合のTCRは用いなかった場合に比べ、より急な勾配で低下する。

【0021】また、ケイ化モリブデンの量が75重量%を越えると、ヒーターにとって特性上重要である耐ヒートサイクル性(昇温・降温の繰り返しに対する耐熱衝撃性)が劣化する。これはケイ化モリブデンの量の増加に伴うヒーターの熱膨張係数の増大、ガラス相の減少によるヒーターの焼結不足と基板への接着力の低下が主な原因である。

【0022】さらに、本発明の発熱体組成物から得られるヒーターは絶縁性、耐酸化性および平滑性等を付与する目的でオーバーコートガラスをその上に施すが、ケイ化モリブデンが50重量%未満(すなわちガラスが50重量%より多い)の領域では、オーバーコートガラスと発熱体組成物中のガラスフリットが焼成の際に反応して発泡し、外観上の不具合を生じる。

【0023】以上の理由から総合的に判断するとケイ化モリブデン粉末は50~75重量%、ガラスフリットは50~25重量%とすることが好ましい。得られたヒーターの抵抗値とTCRのバランスを考慮すると、ケイ化モリブデン粉末は55~70重量%、ガラスフリットは45~30重量%とすることがより好ましい。

【0024】添加剤としては金属酸化物粉末および金属粉末の内の少なくとも一種を用いる。この添加剤は、得

られたヒーターの抵抗とTCRを、低抵抗の領域ですら同時に低下させる機能を有する。

【0025】この金属酸化物粉末および／または金属粉末の添加割合は、ケイ化モリブデン粉末とガラスフリットの混合物100重量%に対して、合計で1～20重量%であることが好ましい。即ち、金属酸化物粉末および／または金属粉末の添加割合が1重量%未満の場合には、得られたヒーターの抵抗とTCRは期待通りに低下しない。逆に添加割合が20重量%を越えると、得られたヒーターの熱膨張係数が大きくなり、その結果基板の熱膨張係数との差が大きくなるため反りが生じる。また、耐ヒートサイクル性も劣化する。さらに、ヒーターの抵抗とTCRを期待通り同時に低下させることはできない。

【0026】添加剤として金属酸化物粉末のみを用いる場合には、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化銅、および酸化銀の内の少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0027】また、添加剤として金属粉末のみを用いる場合には、ニッケル、銅、および銀の内の少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0028】さらに、添加剤として少なくとも一種の金属酸化物粉末と少なくとも一種の金属粉末を組み合わせる場合には、金属酸化物粉末は酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化銅、酸化銀から選択され、金属粉末はニッケル、マンガン、鉄、ビスマス、銅、銀から選択される。

【0029】これらの添加剤を発熱体組成物の必須成分として加えることによってのみ、低抵抗領域において抵抗とTCRを同時に低下させることができる。上記添加剤の使用法の内、少なくとも一種の金属酸化物粉末と少なくとも一種の金属粉末を組合わせて用いる方法が最も良い結果を生じる。

【0030】ガラスフリットとしては、本願出願人の特開平2-283001号公報および特開平4-96201号公報に開示されている下記の組成のガラスを用いる。すなわち、酸化物の重量%表示で；

$M^{II}O$: 5～50%
 B_2O_3 : 20～80%
 $M^{III}_2O_3$: 0～10%
 M^I_2O : 0～5%
 SiO_2 : 0～40%
 Al_2O_3 : 0～40%
 Bi_2O_3 : 0～10%
 核形成剤 : 0～20%

(但し、 M^I は一種以上のアルカリ金属、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、 M^{III} はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤は TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、Nb

Os 、 As_2O_3 から選ばれた少なくとも一種)である。

【0031】好ましくは、上記組成のガラスにさらに TiO_2 を必須成分として含有させた下記組成のものを用いる。すなわち、本発明の発熱体組成物に好適なガラスフリットの組成は酸化物の重量%表示で；

$M^{II}O$: 5～50%
 B_2O_3 : 20～80%
 $M^{III}_2O_3$: 0～10%
 M^I_2O : 0～5%
 SiO_2 : 0～40%
 Al_2O_3 : 0～40%
 Bi_2O_3 : 0～10%
 TiO_2 : 5～20%
 核形成剤 : 0～20%

(但し、 M^I は一種以上のアルカリ金属、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、 M^{III} はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤は ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 から選ばれた少なくとも一種)である。

【0032】また、より好ましいガラスフリットの組成は酸化物の重量%表示で；

$M^{II}O$: 25～45%
 B_2O_3 : 20～60%
 $M^{III}_2O_3$: 0～5%
 M^I_2O : 0～5%
 SiO_2 : 2～10%
 Al_2O_3 : 2～10%
 Bi_2O_3 : 0～10%
 TiO_2 : 8～17%
 核形成剤 : 0～20%

(但し、 M^I は一種以上のアルカリ金属、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Baから選ばれた一種以上のアルカリ土類金属、 M^{III} はSc、Yおよびランタニドから選ばれた一種以上の金属、核形成剤は ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 から選ばれた少なくとも一種)である。

【0033】上記組成および混合比率の限定理由は、以下の通りである。 $M^{II}O$ はMg、Ca、Sr、Baなどの一種以上のアルカリ土類金属の酸化物であり、 B_2O_3 と共に必須の成分である。 $M^{II}O$ が5重量%未満では、硼酸主体のガラスとなり、ガラス熔融工程中に相分を生じ、均質なガラスが得られない。また、 $M^{II}O$ が50重量%を越えると、ガラス中の B_2O_3 が相対的に減少するため、導電物質と混合して得られた発熱体組成物から得られたヒーターの抵抗値が高くなると共に、ガラス化も困難になる。この $M^{II}O$ は、25～45重量%がさらに好ましい。

【0034】 B_2O_3 は、ヒーターにした時の抵抗値に

大きな影響を及ぼす成分である。すなわち、20重量%未満では、ヒーターの抵抗値が高くなり、80重量%を越えると、ガラス熔融工程中に分相を生じ、均質なガラスが得られない。20~80重量%の範囲内では、 B_2O_3 の量の増加と共に抵抗値が低下する。この B_2O_3 は、20~60重量%がさらに好ましい。

【0035】 $M^{III}_2O_3$ は、Sc（スカンジウム）、Y（イットリウム）及び／又はランタニドの酸化物であり、ヒーターと基板との密着強度を上げるために加えてもよいが、10重量%を越えてもその効果がそれ以上良くならないため、0~10重量%とする。この $M^{III}_2O_3$ は0~5重量%が好ましく、1~5重量%がさらに好ましい。尚、本明細書中のランタニドは、ランタン（La）からルテチウム（Lu）までの元素の総称である。

【0036】 MI_2O は、Li、Na、K、Rb、Cs等の一種以上のアルカリ金属の酸化物であり、5重量%を超えるとそのガラスを導電物質と混合し、焼結させて得たヒーターを使用した時、アルカリイオンの移動による抵抗値の変化を生じるため、せいぜい5重量%であり、0重量%でもよい。実際にはガラス原料中に約0.1%以内の量で不純物として含まれる。

【0037】 SiO_2 は、安定なガラスを得るために適量添加してもよいが、40重量%を超えると相対的に B_2O_3 が少なくなり、上述したヒーターの抵抗値が高くなるので、好ましくない。この SiO_2 は、2~10重量%がさらに好ましい。

【0038】 Al_2O_3 も、 SiO_2 と同様、安定なガラスを得るために適量添加してもよいが、40重量%を超えると、相対的に B_2O_3 が少なくなり、好ましくない。この Al_2O_3 は、2~10重量%がさらに好ましい。

【0039】 Bi_2O_3 は、ヒーターの基板への密着性向上及び低抵抗化のために適量添加してもよいが、10重量%を超えると、ガラスの物性が大きく変動するため好ましくない。この Bi_2O_3 は、1~10重量%がより好ましい。また5~10重量%がさらに好ましい。

【0040】 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 の少なくとも一種又は二種以上は、いずれも結晶相形成が必要な場合、結晶核形成剤として添加される。通常、ガラス中のこれら核形成剤の含有量は、20重量%以下である。尚、結晶相形成が必要な場合であってもこの結晶核形成剤は、ガラスの組成を適当に選択することにより、ガラスの結晶化が得られれば、必ずしも添加する必要はない。ガラスの結晶化が得られると、ヒーターの耐熱性や靱性が増し、クラック耐性も向上する。

【0041】 TiO_2 は、核形成剤としての作用の他に、ガラスの必須構成成分とすると、以下の効果を有す

る。もともと、このとき TiO_2 が核形成剤として十分機能しない場合もある。すなわち、図3および表5に示すように、ガラスの必須構成成分として TiO_2 を含有させると、5~8重量%付近で、 TiO_2 を含有しないガラスと比べ、得られたヒーターの抵抗値を大幅に低下させることができる。また、ガラスの必須構成成分として TiO_2 を含有させることにより耐ヒートサイクル性も改善される。ガラスフリット中の TiO_2 が20重量%を超えると、ガラス熔融プロセスが困難となる。ガラスフリット中の TiO_2 量はその効果および経済性のバランスを考慮すると5~20重量%であることが好ましく、8~17重量%であることがより好ましい。8~17重量%範囲にすると、熔融コストおよび熔融プロセスにおいて直面する困難を最小にすることができる。

【0042】なお、本発明のガラスフリットは結晶性であることが好ましいが非晶質のものも使用できる。すなわち、上記組成範囲に属するものであれば結晶性ガラスフリットでも非晶質ガラスフリットでも良い。ここで結晶性ガラスとは熱処理により結晶が析出するガラスであり、非晶質ガラスとは熱処理しても実質的に結晶が析出しないガラスである。

【0043】図4に、本発明の発熱体組成物を基板3上に施した後、焼成して得られたヒーター1とその上に施したオーバーコート層2を示す。発熱体組成物を基板3上に施し、それを高温の炉に入れ、発熱体組成物の成分材料が十分焼結するのに必要な時間焼成し、ヒーター1を得る。また、焼結後のヒーター1上にガラスオーバーコート層2を施すことにより、ヒーター1の保護がなされ、漏電防止能が付与される。このガラスオーバーコート層はフリットとしてペーストの形態でヒーター1上に施される。これを高温の炉に入れオーバーコート層のフリットを焼結させ、ガラスオーバーコート層2を得る。このようにして作製されたヒーターは60℃、95%RH中1,000時間放置しても抵抗の変化はみられず、より良好なヒーターが得られることがわかった。

【0044】ガラスオーバーコート層2を施すために使用するガラスはヒーター1と熱膨張係数が合致したもので、ヒーター1と反応しないガラスが望ましい。オーバーコートの方法は発熱体組成物と反応しないガラス組成を選択することにより、発熱体組成物との同時焼成も可能であり、この場合、オーバーコートすることによる性能上の低下はみられない。

【0045】本発明の発熱体組成物をペーストの形態で基板3上に印刷し、その後焼成によりヒーター1を作製してもよい。また、ペーストをグリーンシート上に印刷し、一層もしくは積層して焼成してもよい。

【0046】さらに、発熱体組成物をプレス成形して焼結させたり、このプレス成形体をセラミック粉末に埋め込んで焼結させてもよい。また発熱体組成物を棒状に成形して焼結させることも可能である。このように、本発

明の発熱体組成物の適用方法は、以下の実施例に記した適用方法に限定されない。

【0047】

【作用効果】本発明の発熱体組成物は導電物質であるケイ化モリブデン粉末50～75重量%と、ガラスフリット50～25重量%の混合物に上記のような特定の金属酸化物粉末および/または金属粉末を添加剤として加えた構成としたので、この組成物を焼成することにより低抵抗であってかつ低TCRのヒーターが得られた。

【0048】本発明の発熱体組成物から得られたヒーターは低抵抗であるため均一な発熱が可能となり、任意の形状の発熱パターンを持った厚みの薄いヒーターが形成可能となった。

【0049】また、本発明の発熱体組成物から得られたヒーターはTCRが低いので、スイッチを入れた直後の初期電流値とヒーター使用中の高温時の定常電流値との差が小さくなり、ヒーター周辺装置の小型化が可能となったため、一般家庭用への応用が可能となった。加えて、均一な発熱も可能となった。

【0050】さらに、本発明の発熱体組成物から得られたヒーターは上記のような構成としたので、均一な発熱が可能となるとともに基板との整合性が良くなり、耐ヒートサイクル性、耐熱衝撃性が改善された。

【0051】

【実施例および比較例】酸化物の重量%表示でMgO：1.9%、CaO：3.3%、BaO：31.4%、B₂O₃：40.4%、SiO₂：4.4%、Al

$$\frac{1}{125-25} \times \frac{(125^\circ\text{Cでの抵抗値} - 25^\circ\text{Cでの抵抗値}) \times 10^5}{25^\circ\text{Cでの抵抗値}}$$

【0055】表1のNo. 1～6で示される添加剤を含まない比較例組成物からも上記と同様の方法でヒーターを作製した。また、表1のNo. 7の組成物は添加剤として金属酸化物粉末と金属粉末の両方を用いているが、ケイ化モリブデンを50重量%未満とした比較例である。この組成物からも同様の方法でヒーターを作製した。これらの比較例についても実施例と同じ方法で抵抗とTCRを求めた。その結果を表1に示す。

【0056】尚、表1～表4において“耐ヒートサイクル性”の欄に付されている○、△は下記の意味を示す。
○：ヒーターの耐ヒートサイクル性良好。スイッチのON-OFFを5万回繰り返し、20～500℃の間で昇温、降温を繰り返した後の抵抗値の増加が2%未満。抵抗値の増大は昇温、降温の繰り返しによってヒーターに入るマイクロクラックに起因。

△：ヒーターの耐ヒートサイクル性は良好でない。スイッチのON-OFFを1万回繰り返し、20～500℃の間で昇温、降温を繰り返した後の抵抗値の増加が2%より大。また、表1～表4において“表面”の欄に付されている○、△、×は下記の意味を示す。

○：表面は平滑、△：表面はやや粗い、×：表面は粗 ※50

*₂O₃：6.7%、TiO₂：11.9%の組成になる

ように、それぞれ炭酸塩、水酸化物、酸化物などの原料を選択し、調合し、1,350℃で60分間熔融後、双ロールで急冷し、ガラスフレックを作製した。得られたガラスフレックをボールミルで6時間粉碎し、平均粒径2～3μmの結晶性ガラスフリットを得た。

【0052】このガラスフリットと、平均粒径約3μmのケイ化モリブデンと、添加剤として平均粒径約2～約3μmの表1～表4に示す金属酸化物粉末および/または金属粉末を十分混合した。表1～表4のNo. 8～63は本発明の組成物であり、表1のNo. 1～7は本発明外の組成物である。後者については後述する。

【0053】上記No. 8～63の組成の各々の組成物を、樹脂（例えばアクリル樹脂）、有機溶媒などから成るビヒクルと約80：20の比率（重量比）で十分混合、混練し、ペーストとした。このペーストを200メッシュスクリーンでアルミナ基板上に厚み約20μmとなるように印刷し、120℃で15分間乾燥した。次いで、ガラスオーバーコート用ペーストを発熱体組成物層上に印刷し、さらに乾燥した後、窒素雰囲気中、1,050℃で10分間同時焼成を行った。その後、焼成して得られたオーバーコートを施したヒーターを室温まで冷却した。

【0054】得られたヒーターの抵抗値を4端子法で測定し、TCRは25℃と125℃の抵抗値から算出した。その結果表1～表4に示す。尚、TCR（ppm/℃）の算出式は、以下のとおりである。

※い。

【0057】表1

【0058】表2

【0059】表3

【0060】表4

【0061】また、上記の方法と同じ方法で表5に示す1～5の組成のガラスフリットを作製した。これらの組成のガラスは、TiO₂以外の成分比を固定してTiO₂の含有量を変えたものである。ガラスフリット作製後、表5に示す重量比となるようにガラスフリット、ケイ化モリブデンおよび添加剤を十分混合し、発熱体組成物を調製した。この発熱体組成物を上記と同様の方法で焼結させ、各々の組成のヒーターを作製した。得られたヒーターの抵抗値を4端子法で測定し表5と図3に示す。

【0062】表5

【図面の簡単な説明】

【図1】 ケイ化モリブデンとガラスフリットの合計量に対するケイ化モリブデンの比率を種々変更した時の添加剤の効果（ヒーターの抵抗値）を示すグラフ。

【図2】 ケイ化モリブデンとガラスフリットの合計量

に対するケイ化モリブデンの比率を種々変更した時の添加剤の効果（TCR値）を示すグラフ。

【図3】 ガラスフリット中の TiO_2 の重量%を種々変更した時のヒーターの抵抗値の変化を示すグラフ。

【図4】 基板上に本発明の発熱体組成物より得られた*

* ヒーターとオーバーコート層を積層にした断面図。

【符号の説明】

1 ……ヒーター、2 ……オーバーコート層、3 ……基板。

【表1】

No.	MoSi ₂ (wt%)	ガラス フリット (wt%)	A (wt%)	B (wt%)	R (Ω /sq.)	TCR (ppm/ $^{\circ}$ C)	耐ヒート サイクル性	表 面
1	45	55	-	-	3.6	1000	○	X
2	50	50	-	-	3.0	1200	○	Δ
3	60	40	-	-	2.7	1350	○	○
4	70	30	-	-	2.5	1500	○	○
5	75	25	-	-	2.4	1700	○	○
6	80	20	-	-	2.2	1950	Δ	○
7	45	55	Cu 15.0	Fe ₂ O ₃ 4.0	1.6	600	○	X
8	50	50	*	*	0.37	820	○	Δ
9	55	45	*	*	0.30	900	○	○
10	60	40	*	*	0.18	1160	○	○
11	70	30	*	*	0.12	1400	○	○
12	75	25	*	*	0.10	1650	○	○
13	80	20	*	*	0.08	2380	Δ	○
14	70	30	Cu 2.0	Fe ₂ O ₃ 2.0	1.1	600	○	○
15	*	*	Cu 4.0	Fe ₂ O ₃ 4.0	0.66	650	○	○
16	*	*	Cu 6.0	*	0.48	900	○	○
17	*	*	Cu 10.0	Fe ₂ O ₃ 4.0	0.19	1200	○	○
18	*	*	*	Fe ₂ O ₃ 6.0	0.20	1000	○	○
19	*	*	*	Fe ₂ O ₃ 8.0	0.30	700	○	○
20	*	*	Cu 15.0	MnO ₂ 4.0	0.28	800	○	○
21	*	*	*	Bi ₂ O ₃ 4.0	0.25	950	○	○
22	*	*	Ni 15.0	Fe ₂ O ₃ 4.0	0.18	1200	○	○

注：AまたはBの重量%は、ケイ化モリブデン粉末とガラスフリットの合計重量に対する比率である。

【表2】

No.	MoSi ₂ (wt%)	ガラス フリット (wt%)	A (wt%)	B (wt%)	R (n/g)	TCR (ppm/°C)	耐ヒート サイクル性	表 面
23	・	・	・	MnO ₂ 4.0	0.20	1300	○	○
24	・	・	・	Bi ₂ O ₃ 4.0	0.24	1000	○	○
25	・	・	Ag 15.0	Fe ₂ O ₃ 4.0	0.47	750	○	○
26	・	・	・	MnO ₂ 4.0	0.46	700	○	○
27	・	・	・	Bi ₂ O ₃ 4.0	0.50	650	○	○
28	・	・	Bi ₂ O ₃ 2.6	・	1.5	1200	○	○
29	・	・	Bi ₂ O ₃ 5.0	・	1.7	980	○	○
30	・	・	Bi ₂ O ₃ 10.0	・	1.8	700	○	○
31	・	・	Bi ₂ O ₃ 20.0	・	2.3	550	○	○
32	・	・	CuO 4.0	・	1.5	1100	○	○
33	・	・	CuO 8.0	・	1.2	1200	○	○
34	・	・	CuO 16.0	・	0.8	1400	○	○
35	・	・	Cu ₂ O 4.0	・	1.3	1000	○	○
36	・	・	Cu ₂ O 8.0	・	1.0	1200	○	○
37	・	・	Cu ₂ O 16.0	・	0.7	1400	○	○
38	・	・	NiO 4.0	・	1.5	1100	○	○
39	・	・	NiO 8.0	・	1.3	1200	○	○
40	・	・	NiO 16.0	・	0.7	1300	○	○

注：AまたはBの重量％は、ケイ化モリブデン粉末とガラスフリットの
合計重量に対する比率である。

【表3】

No.	MoSi ₂ (wt%)	ガラス フリット (wt%)	A (wt%)	B (wt%)	R (n/sq.)	TCR (ppm/°C)	耐ヒート サイクル性	表 面
41	*	*	Ag ₂ O 4.0	-	1.7	900	○	○
42	*	*	Ag ₂ O 8.0	-	1.5	1000	○	○
43	*	*	Ag ₂ O 16.0	-	1.2	1200	○	○
44	*	*	MnO ₂ 1.0	-	1.9	900	○	○
45	*	*	MnO ₂ 4.0	-	2.1	650	○	○
46	*	*	Fe ₂ O ₃ 1.0	-	2.0	850	○	○
47	*	*	Fe ₂ O ₃ 4.0	-	2.2	470	○	○
48	*	*	Bi ₂ O ₃ 10.0	MnO ₂ 1.0	1.5	800	○	○
49	*	*	Cu ₂ O 10.0	*	0.9	950	○	○
50	*	*	NiO 10.0	*	1.0	900	○	○
51	*	*	Bi ₂ O ₃ 10.0	Fe ₂ O ₃ 1.0	1.6	700	○	○
52	*	*	Cu ₂ O 10.0	*	0.9	900	○	○
53	*	*	NiO 10.0	*	0.9	900	○	○
54	*	*	Cu 1.0	-	2.0	1200	○	○
55	*	*	Cu 4.0	-	0.9	1300	○	○
56	*	*	Cu 20.0	-	0.8	1400	○	○
57	*	*	Ni 1.0	-	1.8	1200	○	○
58	*	*	Ni 4.0	-	0.7	1400	○	○

注：AまたはBの重量％は、ケイ化モリブデン粉末とガラスフリットの
合計重量に対する比率である。

【表4】

No.	MoSi ₂ (wt%)	ガラス フリット (wt%)	A (wt%)	B (wt%)	R (n/sq.)	TCR (ppm/°C)	耐ヒート サイクル性	表 面
59	*	*	Ni 20.0	-	0.8	1400	○	○
60	*	*	Ag 1.0	-	2.2	1100	○	○
61	*	*	Ag 4.0	-	1.4	1200	○	○
62	*	*	Ag 20.0	-	1.3	1300	○	○
63	*	*	Cu 4.0	Ni 4.0	0.6	1200	○	○

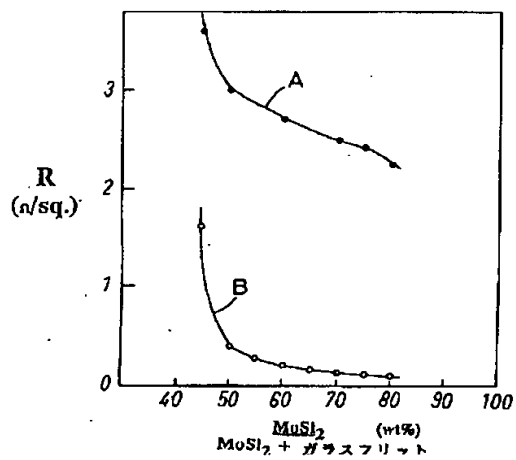
注：AまたはBの重量％は、ケイ化モリブデン粉末とガラスフリットの
合計重量に対する比率である。

【表5】

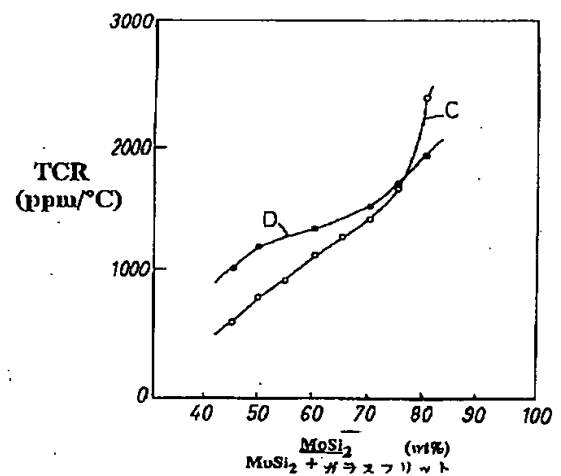
ガラス組成物 (wt%)		1	2	3	4	5	
		MgO	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8
		CaO	3.7	3.6	3.4	3.3	3.1
		BaO	35.6	33.8	32.0	31.4	29.6
		B ₂ O ₃	45.9	43.5	41.3	40.4	38.1
		SiO ₂	5.0	4.8	4.5	4.4	4.1
		Al ₂ O ₃	7.6	7.2	6.8	6.7	6.3
		TiO ₂	0.0	5.0	10.0	11.9	17.0
発熱体組成物		ガラスフリット(wt%)		35			
		MoSi ₂ (wt%)		65			
		添加剤 (wt%)	Ni	15.0			
			MnO ₂	4.0			
R (Ω/sq.)		1.00	0.33	0.25	0.20	0.13	

注：添加剤の重量％は、ガラスフリットとケイ化モリブデン粉末の
合計重量に対する比率である。

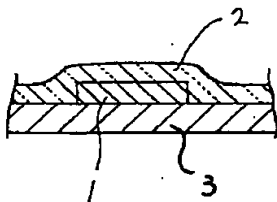
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

